

WO9425521

Publication Title:

POLYMER COMPOSITIONS AND THEIR PRODUCTION, IN PARTICULAR ABSORBENT MATERIALS, AND THEIR USE

Abstract:

Abstract of WO9425521

A polymer composition and a process for producing the same are disclosed, in particular an absorbent material substantially consisting of a special component A based on renewable polysaccharide raw materials, a special component B consisting of a water-swellable polymer, a matrix material, an ionic and/or covalent cross-linking agent or an antiblocking agent. In order to produce said composition, the water-swellable polymer is mixed with the polysaccharide polymer, they are then dried and ground, the other components are added until an homogeneous mixture is obtained, the mixture is thermally treated and when a cross-linking agent is added, it may be fixed in the matrix after the thermal treatment by an additional thermal treatment process. Also disclosed is the use of said polymer composition, as well as hygiene articles (for animals) and technical chemicals containing said polymer composition. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08L 1/28, 3/00, 5/00, A61L 15/28, 15/60		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/25521 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. November 1994 (10.11.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01062 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Mai 1993 (03.05.93)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BY, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, PL, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-4150 Krefeld (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): GÜNTHER, Uwe [DE/DE]; Falkenweg 6, D-4154 Tönisvorst 2 (DE). KLIMMEK, Helmut [DE/DE]; Moerser Strasse 369, D-4150 Krefeld 1 (DE). BRÜGGERMANN, Helmut [DE/DE]; Koloniestrasse 200, D-4100 Duisburg 1 (DE). (74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Groß St. Martin 6, D-5000 Köln 1 (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: POLYMER COMPOSITIONS AND THEIR PRODUCTION, IN PARTICULAR ABSORBENT MATERIALS, AND THEIR USE			
(54) Bezeichnung: POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN, HERSTELLUNG VON POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN, INSbesondere ABSORPTIONSMATERIALIEN UND DEREN VERWENDUNG			
(57) Abstract			
A polymer composition and a process for producing the same are disclosed, in particular an absorbent material substantially consisting of a special component A based on renewable polysaccharide raw materials, a special component B consisting of a water-swellable polymer, a matrix material, an ionic and/or covalent cross-linking agent or an antiblocking agent. In order to produce said composition, the water-swellable polymer is mixed with the polysaccharide polymer, they are then dried and ground, the other components are added until an homogeneous mixture is obtained, the mixture is thermally treated and when a cross-linking agent is added, it may be fixed in the matrix after the thermal treatment by an additional thermal treatment process. Also disclosed is the use of said polymer composition, as well as hygiene articles (for animals) and technical chemicals containing said polymer composition.			
(57) Zusammenfassung			
Offenbart wird eine Polymerzusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung, insbesondere eines Absorbermaterials im wesentlichen bestehend aus, einer speziellen Komponenten A, die auf nachwachsenden Polysaccharidrohstoffen basiert, einer speziellen Komponente B, die aus einem wasserquellbaren Polymeren besteht, einem Matrixmaterial, einem ionischen und/oder kovalenten Vernetzer oder einem Antiblockingmittel, was dadurch erhältlich ist, daß man das wasserquellbare Polymer mit dem Polysaccharidpolymer zusammenbringt, diese anschließend trocknet und mahlt, die weiteren Komponenten hinzugibt bis zur Homogenität mischt und eine Wärmebehandlung durchführt und gegebenenfalls bei Zugabe des Vernetzers nach dieser Wärmebehandlung diesen durch die Matrix durch eine abschließende Wärmebehandlung fixiert. Weiter offenbart wird die Verwendung dieser Polymerzusammensetzung und (Tier) Hygieneartikel und chemischtechnische Produkte, die eine vorhergestellte Polymerzusammensetzung enthalten.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabau	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakel
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Uzbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Polymerzusammensetzungen, Herstellung von Polymerzusammensetzungen, insbesondere Absorptionsmaterialien und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft Polymermaterialzusammensetzungen sowie die Herstellung einer Polymerzusammensetzung und insbesondere Absorptionsmaterialien, die überwiegend auf nachwachsenden Rohstoffen basiert und somit grundsätzlich auch biologisch abbaubar sind. Aufgrund der überwiegend nativen Herkunft enthalten die Absorber keine oder deutlich geringere Mengen an Restmonomeren als Absorber auf Polyacrylatbasis. Die erfindungsgemäßen Absorber besitzen eine vergleichsweise hohe Aufnahmekapazität und -geschwindigkeit, auch unter Druck, für Wasser und wäßrige Lösungen, zeigen keine Neigung zum Gel-blocking (Gelblocking: Beim Kontakt mit Wasser verkleben die äußeren Schichten des Absorbers und verhindern ein weiteres Vordringen der Flüssigkeit in den Absorber) und sind mechanisch stabil (bezüglich der Entmischung in die Einzelkomponenten). In gequollenem Zustand separieren sie in einzelne Partikel, sie sind nicht wäßrig und weisen eine sehr hohe Gelstabilität auf. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Faser, Film, Pulver oder Granulat zur Absorption von Wasser, wäßrigen Lösungen oder wäßrigen Dispersionen und Körperflüssigkeiten, in Hygienemitteln wie Tampons oder Windeln und Tierhygieneartikeln, in chemische-technischen Produkten wie beispielsweise Verpackungsmaterialien, insbesondere für Fleisch und Fisch, in Kulturgefäßen sowie zur Bodenverbesserung und als Kabelummantelungen.

Die meisten der heute verwendeten Absorptionsmaterialien, auch Superabsorber genannt, die in der Lage sind, in kurzer Zeit große Flüssigkeitsmengen (Wasser, Urin) aufzunehmen, stellen in erster Linie schwach vernetzte Polyacrylate dar und basieren somit nicht auf nachwachsenden Rohstoffen und sind vergleichsweise unzureichend bzw. überhaupt nicht biologisch abbaubar.

Im Bestreben, Superabsorber aus nachwachsenden Rohstoffen aufzubauen, wurde wie in der DE-PS 2612846 beschrieben, Acrylsäure auf Polysaccharide, wie z.B. auf Maisstärke, aufgepropft. Dabei können allerdings nur geringe Mengen an Polysacchariden (bis max. 25 %) eingesetzt werden, da ansonsten drastische Verschlechterungen der Absorptionseigenschaften erhalten werden.

Genauso können durch die Einarbeitung von Polysacchariden ins Polymerisationsgel von Polyacrylaten, wie in den DE-OS'en 40 29 591, 40 29 592 und 40 29 593 beschrieben wird, die Polyacrylate nur bis zu max. 25 % ersetzt werden, ohne eine deutliche Verschlechterung des Aufnahmevermögens und anderer Eigenschaften der resultierenden Superabsorber zu erhalten, auch wenn zusätzlich diverse Hilfsstoffe wie Fasern und z.B. Aluminiumvernetzer zugesetzt werden. Die Polysaccharide werden als Bausteine für die Absorber gesehen, um biologisch abbaubare Einheiten zu erhalten.

Die DE-PS 3132976 beschreibt die Vermischung von Polyacrylsäure mit Polysacchariden in Pulverform und in Lösung, wobei die Hülle der Absorbeteilchen der Gemische mit Aluminiumvernetzern wie $\text{Al(OH)}_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3 \text{H}_3\text{BO}_3$ vernetzt wird. Demnach sind auch mit diesem Verfahren keine Superabsorber darstellbar, die zu über 60 % aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen.

In den bislang nach dem heutigen Stand der Technik beschriebenen Verfahren besitzen die Polysaccharide keinen entscheidenden Beitrag als Absorptionskomponente.

Zahlreiche Veröffentlichungen wie die DE-OS 2634539 beschreiben die Herstellung von Carboxymethylcellulose-Absorbern, also von Materialien, die prinzipiell biologisch abbaubar sind, durch eine Vernetzung der Carboxymethylcellulose mit diversen Vernetzern im wässrigen System. Diese Absorber zeigen allerdings ein starkes Gelblocking.

In der US-A 4 959 341 wird die Herstellung eines auf Carboxymethylcellulose basierenden Absorbers beschrieben, der aus einer Mischung von Carboxymethylcellulose, Cellulosefasern, einer hydrophoben Komponente und $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3 \text{H}_3\text{BO}_3$ als Vernetzer besteht, wobei der Aluminiumvernetzer eine Vernetzung der Carboxymethylcellulose während der Flüssigkeitsaufnahme bewirkt.

Diese Absorber besitzen gute Absorptionseigenschaften, zeigen aber Blockphänomene. Zudem werden diese Absorber durch mechanische Belastungen, wie Absiebung oder Förderung, leicht entmischt, so daß sie nicht mehr als homogenes Produkt vorliegen, was ihre Einsatzmöglichkeiten stark einschränkt.

In der EP-PS 0 201 895 wird ebenfalls die Herstellung eines Absorbers, der auf Carboxymethylcellulose basiert, beschrieben. Allerdings wird bei der Herstellung dieser Absorber in einer wässrigen Lösung gearbeitet, in der die Carboxymethylcellulose nur in geringer Konzentration

vorliegt. Weiterhin werden bei der Herstellung größere Mengen an organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Methanol usw. benötigt. Die Herstellung dieser Carboxymethylcellulose-Absorber erfordert zudem einen hohen Zeitaufwand. Die Absorber selbst zeigen Blockphänomene und eine niedrige Gelstärke.

Während bei der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen bei Kontakt mit Flüssigkeit, auch freie Quellkapazität genannt, im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der absorbier-ten Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Gelfestigkeit. Absorptionsvermögen oder auch Quellvermögen oder freie Quell-kapazität genannt einerseits und Gelfestigkeit bei einem ver-netzten Polymer andererseits stellten jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie bereits aus dem US-A 3,247,171 (DOW/WALKER) bekannt ist, ferner aus der US-PS Re 32, 649. Das bedeutet, daß Polymere mit besonders hohem Absorptions-vermögen nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit der Folge, daß das Gel unter einem angewendeten Druck (z. B. Körperdruck) deformierbar ist und die weitere Flüssigkeitsverteilung und -aufnahme verhindert. Nach der US-PS Re 32,649 soll daher ein ausgewogenes Verhältnis zwi-schen Absorptionsvermögen (Gelvolumen) und Gelstärke ange-strebt werden, damit bei der Verwendung derartiger Superab-sorber in einer Windelkonstruktion Flüssigkeitsaufnahme, Flüssigkeitstransport, Trockenheit der Windel und der Haut gewährleistet sind. Dabei kommt es nicht nur darauf an, daß das Polymer Flüssigkeit unter nachfolgender Einwirkung eines Drucks zurückhalten kann, nachdem das Polymer frei quellen konnte, sondern auch darauf, Flüssigkeiten auch gegen

einen gleichzeitigen, d.h. während der Flüssigkeitsabsorption, ausgeübten Druck aufzunehmen, wie es unter praktischen Gegebenheiten geschieht, wenn ein Baby oder eine Person auf einem Sanitärtikel sitzt oder liegt oder wenn es, z.B. durch Beinbewegung, zur Entwicklung von Scherkräften kommt. Die spezifische Absorptionseigenschaft wird in der EP-A-0 339 461 auf Seite 5 bis 7 als Aufnahme unter Druck ("Absorption Under Load" = "AUL") bezeichnet.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Polymerzusammensetzung, insbesondere einen Absorber, bereitzustellen und herzustellen, der die zuvor beschriebenen Mängel nicht aufweist und der die folgende Eigenschaften besitzt:

- a) Der Absorber soll überwiegend aus Komponenten nativen Ursprungs bestehen und damit grundsätzlich auch biologisch abbaubar sein.
- b) Die Absorber sollen eine hohe mechanische Festigkeit aufweisen, sie dürfen sich beim Sieben oder z.B. bei einer Schneckenförderung nicht in ihre einzelnen Komponenten auftrennen.
- c) Die Absorber sollen eine vergleichsweise hohe Aufnahmgeschwindigkeit und -kapazität für Wasser und wässrige Lösungen besitzen.
- d) Der Gehalt an Restmonomeren soll deutlich geringer liegen als bei herkömmlichen Absorbern auf Basis von Polyacrylaten.
- e) Die Absorber sollen im gequollenen Zustand eine sehr hohe Gelstabilität aufweisen; dabei sollen die Absorberkörner separiert, in einzelnen Partikeln vorliegen.
- f) Sie dürfen nicht zum Gelblocking neigen.
- g) Die Absorber sollen eine hohe Aufnahmgeschwindigkeit und Aufnahmekapazität unter Druck für Wasser und wässrige Lösungen besitzen.

Weitere Aufgabe ist die Bereitstellung einer wirkstoffenthaltenden Zusammensetzung, deren Herstellung und Verwendung.

Erfindungsgemäß erfolgt die Lösung der ersten Aufgabe durch eine Polymerzusammensetzung und ein Herstellungsverfahren für eine Polymerzusammensetzung, insbesondere ein Absorptionsmittel, die (das) im wesentlichen aus vier Komponenten besteht:

- einer Komponente A, die auf nachwachsenden speziellen Rohstoffen basiert,
- einer Komponente B, die aus einem speziellen wasserquellbaren Polymeren besteht,
- einem Matrixmaterial,
- einem ionischen oder kovalenten Vernetzer,
- und gegebenenfalls eines Antiblockingmittels.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, insbesondere Absorptionsmaterialzusammensetzung, im wesentlichen bestehend aus

70 - 99,99 Gew.-% einer Komponente A auf Basis wasserlöslicher und/oder wasserquellbarer Polymere auf Basis von Polysacchariden, und deren Derivaten, die gegebenenfalls durch Vernetzung modifiziert worden sind und

0,01 - 30 Gew.-% einer Komponente B, auf Basis wasserquellbarer synthetischer Polymere und/oder Copolymeren auf Basis von (Meth) Acrylsäure, (Meth) Acrylnitril, (Meth) Acrylamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, Maleinsäure (-anhydrid), Itakonsäure (-anhydrid), Fumarsäure, Vinylsulfonsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie die Amide, N-Alkylderivate, die N,N'-Dialkylderivate, hydroxylgruppenhaltigen Ester und aminogruppenhaltigen Ester dieser polymerisationsfähigen Säuren, wobei

0 - 98 % der Säuregruppen dieser Säuren neutralisiert sind, und wobei diese Polymere und/oder Copolymeren durch einen mindestens bifunktionelle Verbindung vernetzt sind, als polymere

Komponenten, sowie 0,1 - 30 Gew.-%, bezogen auf diese polymeren Komponenten, eines Matrixmaterials mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt unterhalb von 180 °C zur Verhinderung der Entmischung und des Gelblocking

0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf diese polymeren Komponenten, eines ionischen oder kovalenten Vernetzers, und ggf. 0 - 50 Gew.-%, bezogen auf diese polymeren Komponenten, wenigstens eines Antiblockingmittels auf Basis natürlicher und/oder synthetischer Fasern und/oder Materialien mit großer Oberfläche, erhältlich indem man die Komponente B mit der Komponente A in wässrigem Medium zusammenbringt und anschließend trocknet und mahlt, die weiteren Komponenten hinzugibt, bis zur Homogenität mischt und eine Wärmebehandlung durchführt und gegebenenfalls bei Zugabe des Vernetzers nach dieser Wärmebehandlung diesen mit der Matrix durch eine abschließende Wärmebehandlung fixiert.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung, insbesondere eines Absorbermaterials, im wesentlichen bestehend aus 70 - 99,99 Gew.-% einer Komponente A auf Basis wasserlöslicher und/oder wasserquellbarer Polymere auf Basis von Polysacchariden und deren Derivaten, die gegebenenfalls durch Vernetzung modifiziert worden sind und 0,01 - 30 Gew.-% einer Komponente B, auf Basis wasserquellbarer synthetischer Polymere und/oder Copolymere auf Basis von (Meth) Acrylsäure, (Meth) Acrylnitril, (Meth) Acrylamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, Maleinsäure (-anhydrid), Itakonsäure (-anhydrid), Fumarsäure, Vinylsulfonsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie die Amide, N-Alkylderivate, die N,N'Dialkylderivate, hydroxylgruppenhaltigen Ester und aminogruppenhaltigen Ester dieser polymerisationsfähigen Säuren, wobei 0 - 98% der Säuregruppen dieser Säuren neutralisiert sind, und wobei diese Polymere und/oder Copolymere durch eine mindestens bifunktionelle Verbindung vernetzt

sind, als polymere Komponenten, sowie 0,1 - 30 Gew.-%, bezogen auf diese polymeren Komponenten, eines Matrixmaterials mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt unterhalb von 180°C zur Verhinderung der Entmischung und des Gelblocking, 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf diese polymeren Komponenten, eines ionischen oder kovalenten Vernetzers, und ggf. 0 - 50 Gew.-%, bezogen auf diese polymeren Komponenten, wenigstens eines Antiblockingmittels auf Basis natürlicher und/oder synthetischer Fasern und/oder Materialien mit großer Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß man diese(s) erhält, indem man die Komponente B mit der Komponente A in wäßrigem Medium zusammenbringt und anschließend trocknet und mahlt, die weiteren Komponenten hinzugibt, bis zur Homogenität mischt und eine Wärmebehandlung durchführt und gegebenenfalls bei Zugabe des Vernetzers nach dieser Wärmebehandlung diesen mit der Matrix durch eine abschließende Wärmebehandlung fixiert.

Dabei wurde überraschenderweise gefunden, daß bei der Herstellung ein geringfügiger Zusatz von Komponente B zur Komponente A eine deutliche Verbesserung der Absorptionseigenschaften bewirkt. Da nur geringe Zusätze an Komponente B notwendig sind, liegt damit der Restmonomerengehalt an z. B. Acrylsäure eines solchen Absorbers deutlich geringer als bei Absorbern auf Polyacrylatbasis.

Die Einarbeitung der Komponente B in die Komponente A wird beispielsweise durch gemeinsames Aufquellen dieser in Wasser oder einer wäßrigen Lösung und anschließendes Trocknen erreicht. Überraschenderweise führt dieses Verfahren zu einer deutlichen Erhöhung des AUL - Wertes; außerdem kann überraschenderweise der Anteil der Komponente B deutlich reduziert werden, ohne daß die Absorptionseigenschaften des Produktes beeinträchtigt werden.

Ferner wurde überraschenderweise gefunden, daß durch den Zusatz eines Feststoffes, der als Matrix für das Absorbersystem fungiert, in Kombination mit dem Polymerabsorptionsmittel,

einer Mischung aus den Komponenten A und B, und einem ionischen Vernetzer, ein Absorptionsmittel herstellbar ist, das eine hohe Aufnahmefähigkeit und -kapazität für Wasser und wässrige Lösungen sowie eine verbesserte mechanische Festigkeit hinsichtlich der Entmischung der einzelnen trockenen Partikel besitzt. Weiterhin liegen die Gele dieses Absorber-systems separiert in einzelnen Partikeln vor.

Außerdem zeigen diese Absorber überraschenderweise, neben den oben genannten Eigenschaften, eine Gelstärke, die deutlich höher liegt, als die von Absorbern, die auf Polyacrylsäurebasis aufbauen.

Als Komponente A sind wasserlösliche und wasserquellbare Polymere auf der Basis von Polysacchariden und deren Derivate geeignet, wie Guar, Carboxymethylguar, Xanthan, Alginate, Gummi Arabicum, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose und andere Cellulosederivate, Stärke und Stärkederivate wie Carboxymethylstärke und Mischungen aus den einzelnen Polysacchariden. Die bevorzugten Polymeren sind Guar sowie die anionischen Derivate von Stärke, Guar und Cellulose, wobei Carboxymethylcellulose ein besonders bevorzugtes Material darstellt.

Die aufgeführten Polymeren der Komponente A können durch eine Vernetzung modifiziert werden, um ihre Wasserlöslichkeit zu reduzieren und bessere Quelleigenschaften zu erreichen. Die Vernetzung kann sowohl im gesamten Polymeren stattfinden oder aber auch nur an der Oberfläche der einzelnen Polymerpartikel.

Die Umsetzung der Polymeren kann mit ionischen Vernetzern wie z.B. Calcium-, Aluminium-, Zirkon-, Eisen (III)- und Titan-Verbindungen erfolgen. Ebenso ist die Umsetzung mit polyfunktionellen Carbonsäuren wie Citronensäure, Schleimsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, mit Alkoholen wie Polyethylenglykole, Glycerin, Pentaerythrit, Propandiole, Saccharose, mit Kohlensäureestern wie Ethylen- und Propylencarbonat, mit Aminen wie Polyoxypropylenamine, mit Epoxiverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, Glykoldi- oder triglycidylether und Epichlorhydrin, mit Säureanhydriden wie Bernsteinsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid, mit Aldehyde und mehrfunktionelle (aktivierte) Olefine wie Bis-(acrylamido)-essigsäure und Methylenbisacrylamid möglich. Ebenso kommen natürlich Derivate der genannten Verbindungsklassen in Betracht sowie heterofunktionelle Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen der oben genannten Verbindungsklassen.

Als Komponente B sind wasserquellbare synthetische Polymere oder Copolymere in erster Linie auf der Basis von (Meth) Acrylsäure und weiterhin auf der Basis von (Meth) Acrylnitril, (Meth) Acrylamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, sowie die Amide, ihre N und N,N'-Dialkylderivate, hydroxylgruppenhaltige Ester und aminogruppenhaltige Ester der polymerisationsfähigen Säuren geeignet. Bevorzugt sind vernetzte, teilweise neutralisierte Polyacrylate.

Es können bis zu 98 %, vorzugsweise 50 - 80 % der Säuregruppen neutralisiert sein.

Die Polymeren können durch einen mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein.

Die Herstellung dieser vorstehenden Polymeren erfolgt nach bekannten Verfahren (DE-PS 27 06 135, DE-OS 40 15 085). Ein besonders bevorzugtes Material als Komponente B stellen Polyacrylate dar, z.B. die von der Chemischen Fabrik Stockhausen GmbH hergestellten FAVOR^R-Typen.

Die Komponenten A und B können chemisch, d.h. über Esterbindungen bzw. durch einen der angeführten Vernetzer oder physikalisch, d.h. im Sinne eines "Interpenetrating Networks" (IPN) miteinander verknüpft sein.

Als Matrix sind organische Feststoffe geeignet, die unter 180°C schmelzen bzw. erweichen und vorzugsweise bei Raumtemperatur eine weiche Konsistenz besitzen, wie z.B. Triglycerinmonostearat. Ebenso sind hochviskose Flüssigkeiten wie z.B. Rizinusöl geeignet.

Vorzugsweise sind als Matrix Polycaprolactone geeignet, wie TONE 0230 und 0240 von Union Carbide, die auch modifiziert sein können, wie z.B. durch eine Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid.

Durch die Matrix erhält das Absorbersystem vermutlich durch chemische und/oder physikalische Wechselwirkungen eine höhere mechanische Festigkeit, wodurch die Entmischung der Einzelkomponenten durch Transportvorgänge, wie z.B. mittels einer

Förderschnecke, oder durch Absieb vorgänge stark vermindert wird. Dadurch kann ein Absorptionsmittel hergestellt werden, das nicht nur hohe Absorptionswerte besitzt, sondern nach einer Konfektionierung bzw. nach Einarbeitung in seinem Verwendungsbereich als homogeneres und somit wirksameres System vorliegt.

Außerdem bewirkt das Einbetten des Absorptionsmaterials in der Matrix überraschenderweise eine deutliche Reduzierung bzw. eine gänzliche Beseitigung des Gelblocking, somit ist eine hohe Aufnahmgeschwindigkeit im ganzen Absorber gewährleistet. Weiterhin wird durch die Matrix der Vernetzer fest an der Oberfläche der einzelnen Absorberpartikel fixiert. Die Granulierung von Superabsorberfeinstäuben durch Agglomierungs hilfsmittel wird in den Beispielen der DE-PS 37 41 157 und DE-PS 39 17 646 beschrieben. Die so hergestellten Produkte besitzen eine hohe Aufnahmgeschwindigkeit für Wasser und wäßrige Lösungen. Diese Produkte bestehen jedoch nur aus Polyacrylaten und sind folglich vergleichsweise unzureichend bzw. überhaupt nicht biologisch abbaubar. Die Agglomerationsmittel dienen nur zur Granulierung eines Produktes und keinesfalls als Matrixmaterial.

Die Anti-Blocking-Mittel vermindern ebenfalls Gelblocking; sie bewirken also eine schnellere und bessere Flüssigkeitsaufnahme und sorgen dafür, daß die Gele separiert, d.h. in einzelnen Partikeln vorliegen.

Geeignete Anti-Blocking-Mittel sind bekanntermaßen (vgl. DE-PS 31 41 098 und DE-PS 33 13 344) Fasermaterialien und andere Materialien mit großer Oberfläche.

Die Fasern können natürliche oder synthetische Fasern sein, wie z.B. Woll-, Baumwoll-, Seiden- und Cellulosefasern, bzw. Polyamid-, Polyester-, Polyacrylnitril-, Polyurethanfasern, Fasern von Olefinen und deren Substitutionsprodukten sowie Polyvinylalkoholfasern und deren Derivate. Beispiele für an-

ganische Materialien sind Bentonite, Zeolithe, Aerosile und Aktivkohlen.

Geeignete Vernetzer sind Verbindungen, welche die oben beschriebenen Polymeren in einen Zustand überführen, in dem die Wasserlöslichkeit reduziert wird, das Saugvermögen verbessert und die Blockphänomene vermindert werden.

Als ionische Vernetzer sind Metallverbindungen geeignet, die mit den funktionellen Gruppen der Polymere in Wechselwirkung treten können. Besonders bevorzugt sind Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Zirkon-, Eisen-, Titan- und Zinkverbindungen, die eine sehr gute Wasserlöslichkeit besitzen, wie die Salze von Carbonsäuren und anorganischen Säuren.

Bevorzugte Carbonsäuren sind Essigsäure, Milchsäure, Salicylsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Fettsäuren, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Schleimsäure. Bevorzugte anorganische Anionen sind Chloride, Bromide, Hydrogensulfate, Sulfate, Phosphate, Borate, Nitrate, Hydrogencarbonate und Carbonate.

Weiterhin sind organische Verbindungen geeignet, die mehrwertige Metalle enthalten, wie Acetylacetone und Alkoholate, wie z.B. $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Zr}(\text{acac})_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ und $\text{Zr}(\text{o-Prop})_4$.

Der wasserlösliche Vernetzer bewirkt eine Vernetzung der Komponenten A und B, sowohl untereinander als auch zwischeneinander, besonders an der Oberfläche, wodurch, wie in der DE-PS 31 32 976, DE-PS 26 09 144 und US-A 4 959 341 beschrieben ist, die Absorptionseigenschaften verbessert werden.

Als kovalente Vernetzer sind polyfunktionelle Carbonsäuren, Alkohole, Amine, Epoxiverbindungen, Carbonsäureanhydride und Aldehyde, sowie deren Derivate, geeignet. Beispiele sind Ci-

tronensäure, Schleimsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Polyethylenglykole, Glycerin, Propandiole, Polyoxypropylenamine, Epichlorhydrin, Ethylenglykoldiglycidylether, Glykoldiglycidylether, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Ethylencarbonat und Propylencarbonat.

Ebenso kommen natürliche Derivate der genannten Verbindungsklassen in Betracht sowie heterofunktionelle Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen der oben genannten Verbindungsklassen.

Der Anteil an Komponente A an dem Verhältnis Komponente A zu Komponente B beträgt 70 bis 99,99 Gew.%, vorzugsweise 75 bis 95 Gew.%. Der Anteil an Komponente B beträgt 0,01 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 5 - 25 Gew.%.

Der Zusatz, auch in geringen Mengen, an Komponente B bewirkt eine starke Verbesserung der Absorptionseigenschaften, vor allem des Saugvermögens. Dadurch kann eine überraschend deutliche Verbesserung der Absorptionseigenschaften gegenüber reinem Carboxymethylcellulose-Material (CMC-Material) erzielt werden. Der notwendige Anteil an Komponente B wird durch eine Verarbeitung der Komponenten A und B, beispielsweise in gequollenem Zustand und anschließendes Trocknen noch deutlich reduziert.

Die Menge an Anti-Blocking-Mittel beträgt vorzugsweise zwischen 0,5 und 50 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.% bezogen auf die Komponenten A und B.

Die Vernetzermenge im Absorber beträgt 0,001 - 10 Gew.%, vorzugsweise 3 - 7 Gew.%, bezogen auf die Komponenten A und B.

Der Zusatz von Matrixmaterial bezogen auf die Komponenten A und B soll zwischen 0,1 - 30 Gew.%, vorzugsweise zwischen 2,5

und 7,5 Gew.%, betragen.

Das Matrixmaterial verhindert ein Auseinanderfallen des Absorptionsmaterials, wie es bei reinen physikalischen Mischungen wie z.B. US-A-4 952 550 beobachtet wird und verhindert zusätzlich ein Gelblocking.

Die vorzugsweise Herstellung des Absorptionsmaterials wird nachfolgend beschrieben.

Stufe 1) Die Komponente A und die Komponente B werden physikalisch in trockener Form bei Raumtemperatur vermischt. Dann läßt man diese unter Rühren in Wasser, bzw. in einer wäßrige Lösung zusammen aufquellen . Nach 15 bis 360 Minuten wird das erhaltene Material bei 40°C bis 180°C im Trockenschrank getrocknet. Das erhaltene Produkt wird anschließend gemahlen.

Stufe 2) Das erhaltene Material wird mit dem Anti-Blocking-Mittel und der Matrix-Komponente vermischt, bis eine homogene Mischung vorliegt. Das Mischen der Komponenten erfolgt in geeigneten Mischern wie Schneckenmischern, Wirbelschichtbettmischern, Scheibenmischern oder Bandmischern.

Die Wärmebehandlung findet bei 25°C bis 180°C, vorzugsweise bei 100°C - 120°C statt. Die Erwärmungsdauer beträgt 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 20 bis 40 Minuten. Zur Wärmebehandlung des Produktes werden gewöhnliche Trockner oder Heizöfen (z.B. Scheibentrockner, Bandtrockner, Wirbelschichtbetttrockner oder Infrarottrockner) eingesetzt.

Stufe 3) Anschließend wird der ionische Vernetzer, vorzugsweise Aluminiumdihydroxyacetat, stabilisiert mit Borsäure, bei Raumtemperatur mit dem erhaltenen Material kräftig gemischt, bis eine homogene Mischung entstanden ist. Zur Fixierung des Vernetzers durch die Matrix wird nochmals auf 25°C bis 180°C, vorzugsweise auf 50°C bis 80°C, für 5 bis 60 Minuten erhitzt, um das Matrixmaterial aufzuschmelzen.

Gegebenenfalls kann, statt der in Stufe 1 beschriebenen Verarbeitung, die Komponente A in eine (z. B. mit Wasser) aufgequollene Komponente B bzw. die Komponente B in die (z. B. mit Wasser) aufgequollenen Komponente A oder die (z. B. mit Wasser) aufgequollene Komponente A in die (z. B. mit Wasser) aufgequollene Komponente B, ggf. unter Zugabe von Wasser oder einer wäßrigen Lösung, eingearbeitet werden.

Nach der Mahlung (Stufe 1) kann das Produkt abgesiebt werden, vorzugsweise auf eine Korngröße von 90 - 630 µm.

Die Einarbeitung der Matrixkomponenten erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur, die Matrixkomponente kann aber auch als Schmelze eingesetzt werden. Die Mischung in Stufe 2 kann vor der thermischen Modifizierung mit einem vorzugsweise Wasser/Isopropanol-Gemisch versetzt werden, um einen Lösungsmittler zu haben. Statt dem Wasser/Isopropanol-Gemisch können auch Wasser und andere Gemische von Wasser mit wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

In der EP-PS 0 083 022 wird die Vernetzung eines Absorbers beschrieben, der aus Polyacrylsäure besteht, mit Vernetzern, die wenigstens zwei funktionelle Gruppen enthalten und in der Lage sind, mit den Carboxylgruppen des Polyacrylats zu reagieren. Die Reaktion erfolgt an der Oberfläche der Absorberteilchen. Die DE-PS 33 14 019 und die DE-PS 35 23 617 beschreiben ebenfalls die Oberflächenvernetzung von Polyacrylaten mit Hilfe von Vernetzern, die wenigstens zwei funktionelle Gruppen besitzen. Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Absorbern werden in diesen Patenten nur Modifizierungen von Polyacrylaten, jedoch nicht von Polysacchariden, in der Hülle beschrieben, wodurch aber keinesfalls Absorber erhalten werden, die ausreichend biologisch abbaubar sind.

Die Einarbeitung des ionischen Vernetzers kann auch direkt in die physikalische Mischung der Stufe 2) erfolgen, worauf dann auf 25°C bis 180°C, vorzugsweise auf 100°C bis 120°C, für 5 bis 120 Minuten, vorzugsweise für 20 bis 60 Minuten erwärmt wird.

Der oben beschriebene Lösungsmittel-Schritt kann bei diesem Verfahren vor oder nach der Vernetzereinarbeitung erfolgen.

Der kovalente Vernetzer kann alternativ und zusätzlich zu dem ionischen Vernetzer zu der Polymermischung vor oder nach der Matrixzugabe zugesetzt werden.

Der kovalente Vernetzer wird in einem vorzugsweise gegebenenfalls Alkohol/Wasser-Gemisch gelöst und der Polymermischung unter schnellem Rühren zugetropft. Die Lösungsmittel-Menge beträgt zwischen 1 und 10 % bezogen auf die Polymermischung. Anschließend wird auf 25°C bis 180°C für 5 bis 120 Minuten erwärmt. Als Lösungsmittel können Wasser und Gemische aus Wasser mit wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln verwendet werden.

Gegebenenfalls können die Antiblockingmittel wie auch der kovalente Vernetzer bereits in Stufe 1) zugesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmaterial zeigt eine gute biologische Abbaubarkeit gegenüber Produkten, die auf einer Polyacrylsäurebasis beruhen, bei einem, gegenüber bisher bekannten Absorptionsmaterialien auf nativer Basis stark verbesserten Aufnahme- und Saugvermögen für eine 0,9 %ige Kochsalzlösung, auch unter Druck, bei einer überraschend sehr hohen Gelstärke.

Gelstärke einiger erfindungsgemäßer Absorber sowie einiger marktbekannter Absorber

Produktbezeichnung	Gelstärke (10 Hz) (N/m ²)
--------------------	--

erfindungsgemäße Absorber

Superabsorber aus Bsp. 1	≥ 10000
Superabsorber aus Bsp. 3	≥ 10000
Superabsorber aus Bsp. 5	≥ 10000
Superabsorber aus Bsp. 7	≥ 10000
Superabsorber aus Bsp. 9	≥ 10000

marktbekannte Absorber

Produkt A	2450
Produkt B	4200
Produkt C	3500
Produkt D	2700
Produkt E	4950
Produkt F	3700
Produkt G	1575

Produkte A, B, C, D, F und G:

vernetzte, teilweise neutralisierte Polyacrylate

Produkt E:

vernetztes, teilweise neutralisiertes Polyacrylat-Stärke-Pfropfpolymer

Weiterhin ist die mechanische Festigkeit (in Bezug auf Entmischung in die Einzelkomponenten) gegenüber den zuvor beschriebenen, auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Absorbern deutlich verbessert.

Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung kann insbesondere als Absorptionsmaterial als Faser, Film, Pulver oder Granulat eingesetzt werden, um Wasser oder wässrige Flüssigkeiten, wie Urin und Blut, aufzunehmen und ist somit besonders für den Einsatz in Windeln, Tampons, chirurgischen Erzeugnissen, Kabelummantelungen, Kulturgefäßen, Verpackungsmaterialien für Fleisch oder Fisch und absorbierenden Kleidungsstücken geeignet.

Außerdem ist das Material als Speichermedium zur sukzessiven Freisetzung von Wirkstoffen, wie Arzneimitteln, Pestiziden (US 4,818,534; US 4,983,389; US 4,983,390; US 4,985,251) und Riechstoffen geeignet, mit dem Vorteil, daß das Speichermedium abbaubar ist.

Dadurch ergibt sich als weiterer Vorteil, daß der Wirkstoff vollständig freigesetzt wird.

Die wirkstoffhaltigen Depotmaterialien können durch Absorption, vorzugsweise konzentrierter, wässriger oder wasserhaltiger Lösungen in den weitgehend trockenen Absorber und ggf. dessen erneute Trockung hergestellt werden.

Der Wirkstoff kann auch direkt oder als Lösung oder Dispersion bei beliebigen Vorstufen des Herstellungsprozesses der Absorberzusammensetzung zugesetzt werden.

Die wirkstoffhaltigen Depotmaterialien werden in Pulverform oder als Dispersion in hydrophoben Medien, die dispersionsstabilisierende Mittel wie Emulgatoren oder Stabilisatoren

enthalten können, oder in Mischung mit anderen Stoffen wie Polysacchariden verwendet.

Beispielsweise wird durch den Zusatz solcher bakterizidhaltiger Depotmaterialien zu Cellulose-, Guar- oder Stärke-produkten oder deren Derivate, wie Carboxymethylcellulose, bei deren Lagerung und Anwendung in wässrigen Medien der Abbau dieser Substanzen über längere Zeit verhindert und wobei durch die Depotwirkung größere Mengen von freiem Wirkstoff in der Lösung vermieden werden können.

Testmethoden:

Teebeutel-Test (TBT)

Zur Bestimmung des Absorptionsvermögens wurde ein Teebeutel-Test durchgeführt. Als Prüflösung wurde eine wässrige 0,9 %ige NaCl-Lösung verwendet.

0,2 g einer Prüfsubstanz (abgesiebt zwischen 90 und 630 µm), die in einem Teebeutel eingewogen wurde, ließ man 10 bzw. 30 Minuten in der Prüflösung aufquellen. Nach fünfminütigem Abtropfen (Maximalwert) wurde in einer Zentrifuge, wie z.B. in einer handelsüblichen Wäscheschleuder, bei 1400 Upm abgeschleudert. Die Flüssigkeitsaufnahme wurde gravimetrisch ermittelt und auf 1 g Substanz umgerechnet. (Retentionswert).

Absorption under Load (AUL)

Um das Flüssigkeitsaufnahmevermögen unter Druck zu bestimmen, wurde die Absorption under Load, wie in EP-A 0 339 461 beschrieben, bestimmt.

0,16 g Prüfsubstanz (abgesiebt zwischen 300 und 600 µm) ließ man durch Kapillarwirkung für 60 Minuten unter einem Druck von 1,55 kN/m² (99,8 g/in²) in 0,9 %ige NaCl-Lösung quellen.

Die Flüssigkeitsaufnahme wurde gravimetrisch ermittelt und auf 1 g Substanz umgerechnet.

Gelstärke (G')

Um die Gelstärke G' der gequollenen Absorber zu bestimmen, wurde, wie in EP-A 0 339 461 beschrieben, vorgegangen.

Gerät: Controlled Stress Rheometer CS 100, Carri-Med Ltd. Dorking/UK.

Meßbedingungen: Plate-Platte-System, Durchmesser 60 mm, Plattenabstand 2 mm, Temperatur 20°C, Drehmoment 1000 - 4000 μ Nm, Amplitude 1,5 - 5 mrad, Frequenz 10,0 Hz, 28 ml 0,9 % NaCl/g Absorber. Die Angaben erfolgen in N/m².

Fließtest (FT)

Mittels des Fließtests wurde ermittelt, wie schnell die Produkte die Testflüssigkeit aufnahmen, ob sie Blockphänomene zeigten, vollständig durchgequollen waren und überall benetzt waren. Weiterhin wurde untersucht, ob die Gele fest, klebrig oder locker und separiert vorlagen.

Zur Durchführung des Fließtests wurden ca. 100 mg Substanz auf ein mit Wasser durchtränktes Papiertuch gegeben und verfolgt, wie das Wasser von den Produkten aufgesaugt wurde. Das Absorptionsverhalten wurde nach folgender Notenskala bewertet.

- A: zieht schnell an
- B: zieht sehr schnell an
- C: zieht von Anfang bis Ende durch
- D: Gel liegt nach der Wasseraufnahme
separiert vor
- E: Gelblocking

Die Erfindung wird nachfolgend durch Herstellungs- und Anwendungsbeispiele näher erläutert.

Vorprodukte

Die nachfolgend angeführten Mischungen werden bei Raumtemperatur (15 bis 20°C) in je 360 ml Wasser eingerührt und drei Stunden stehen gelassen. Danach werden die erhaltenen Gele zwei Stunden bei 100°C im Umlufttrockenschrank getrocknet, anschließend gemahlen und auf eine Korngröße von 90 - 630 µm abgesiebt.

Vorprodukt 1

38 g CMC Walocel 40000 (Natriumcarboxymethylcellulose, Wolff Walsrode), 2 g eines Polyacrylat Superabsorbers (hergestellt nach der DE-OS 40 15 085, Beispiel 4, im folgenden "SAB A" genannt)

Vorprodukt 2

38 g CMC, (Walocel 30000), 2 g "SAB A"

Vorprodukt 3

36 g CMC, (Walocel 30000), 4 g "SAB A"

Vorprodukt 4

32 g CMC, (Walocel 30000), 8 g "SAB A"

Vorprodukt 5

32 g CMC, (Walocel 30000), 8 g "SAB A", 4 g Cellulosefaser

(PWC 500, Fa. Rettenmaier)

Vorprodukt 6

28,5 g CMC, (Walocel 30000), 9,5 g Guarmehl (Typ 104, Fa. Rooper), 2 g "SAB A"

Vorprodukt 7 (Vergleichsprodukt)

40 g CMC, (Walocel 40000) ohne Zusatz

Beispiele

Beispiel 1

5 g des Vorproduktes 1 werden mit 0,25 g (Cellulose, Durchmesser: 17 µm, Länge: 30 µm) Faser BE 600/30 (Fa. Rettenmaier) und 0,25 g säureterminiertem TONE 230 (ein Umsetzungsprodukt aus TONE 230 Polyol auf der Basis von Caprolacton, Molgewicht 1250 g . mol⁻¹) der Fa. Union Carbide und Maleinsäureanhydrid) kräftig vermischt und anschließend 30 Minuten auf 120°C im Ofen erhitzt. Dann wird mit 0,25 g Al(OH)₂OOCCH₃*1/3 H₃BO₃ versetzt und für eine Stunde auf 50°C im Ofen erhitzt.

TBT (max./ret.) = 48 g/g / 26 g/g; AUL = 18,0 g/g; FT: B C D

Beispiel 2

5 g des Vorproduktes 2 werden mit 0,25 g Aerosil R 972 (pyrogene Kieselsäure, Teilchendurchmesser: 16 nm Degussa AG), 0,25 g säureterminiertem TONE 230, 0,5 ml Wasser und 1 ml i-Propanol kräftig vermischt und anschließend für 30 Minuten auf 120°C im Ofen erhitzt. Dann wird mit 0,25 g

$\text{Al(OH)}_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3 \text{H}_3\text{BO}_3$ versetzt und für eine Stunde auf 50°C im Ofen erhitzt.

TBT (max./ret.) = 51 g/g / 28 g/g; AUL = 19,6 g/g; FT: B C D

Beispiel 3

Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch wird anstelle des Vorproduktes 2 das Vorprodukt 3 eingesetzt; außerdem wird statt des Aerosils R 972 das Aerosil A 200 (pyrogene Kiesel-säure, Teilchendurchmesser: 12 nm Degussa AG) verwendet.

TBT (max./ret.) = 45 g/g / 27 g/g; AUL = 17,0 g/g; FT: B C D.

Beispiel 4

Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch wird statt des säureterminiertem TONE 230 reines TONE 230 eingesetzt; außerdem wird mit der doppelten Menge Wasser und der doppelten Menge i-Propanol kräftig vermischt.

TBT (max./ret.) = 52 g/g / 29 g/g; AUL = 19,0 g/g; FT: B C D

Beispiel 5

Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch wird das Vorprodukt 5 eingesetzt.

TBT (max./ret.) = 47 g/g / 27 g/g; AUL = 18,3 g/g; FT: B C D

Beispiel 6

Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, jedoch wird nur die halbe Menge an säureterminiertem TONE 230 eingesetzt, außerdem wird das Aerosil A 200 durch die gleiche Menge der Faser BE 600/30 ersetzt.

TBT (max./ret.) = 52 g/g / 29 g/g; AUL = 18,7 g/g; FT: B C D

Beispiel 7

Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch werden zusätzlich (vor dem ersten Erhitzen) 0,25 g Faser BE 600/30 eingearbeitet.

TBT (max./ret.) = 49 g/g / 28 g/g; AUL = 18,9 g/g; FT: B C D

Beispiel 8

Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch wird das Vorprodukt 6 eingesetzt.

TBT (max./ret.) = 38 g/g / 22 g/g; AUL = 16,5 g/g; FT: A C D

Beispiel 9

Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch wird das Vorprodukt 5 eingesetzt. Außerdem wird die Menge an Aluminiumvernetzer auf 0,2 g reduziert.

TBT (max./ret.) = 49 g/g / 28 g/g; AUL = 16,8 g/g; FT: A C D

Beispiel 10

100 g des in Beispiel 1 erhaltenen Produktes werden mit 100 ml einer 0,125 %igen wässrigen Lösung von 3,7-Bis (dimethylamino)- phenothiaziniumchlorid gemischt und anschließend für 2 h im Umlufttrockenschrank bei 60°C getrocknet.

200 mg des so erhaltenen Produktes werden in einen Teebeutel gegeben. Dieser wird in ein Becherglas mit 50 ml 0,2 %iger Kochsalzlösung eingehängt. Nach einer Stunde wird der Teebeutel entfernt. Die Färbung der Kochsalzlösung wird beurteilt, dannach wird der Vorgang mit neuer NaCl-Lösung wiederholt.

Auch nach dem 5. Zyklus zeigt die Blaufärbung der Kochsalzlösung die Freisetzung des Wirkstoffs aus der als Speichermedium fungierenden Polymerzusammensetzung an.

Beispiel 11

Bei der Darstellung von Vorprodukt 1 werden zusätzlich 0,05 g 3,7 - Bis (dimethylamino) - phenothiaziniumchlorid zur Pulvermischung gegeben und wie beschrieben weiter verarbeitet. Aus diesem Vorprodukt wird gemäß Beispiel 1 ein Absorber hergestellt. Der so dargestellte Absorber wird wie in Beispiel 10 beschrieben untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den in Beispiel 10 erhaltenen überein.

Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiel 1

Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch wird das Vorprodukt 7 eingesetzt und die Menge an säureterminiertem TONE 230 halbiert.

TBT (max./ret.) = 36 g/g / 27 g/g; AUL = 8,0 g/g; FT: E

Vergleichsbeispiel 2

20 g CMC 30000 werden mit 8 g Isopropanol, 200 g Wasser, 0,4 g Al(OH)₂OOCCH₃*1/3 H₃BO₃ und 0,8 g Essigsäure 4 Stunden bei 50°C gehalten. Anschließend wird bei 80°C getrocknet.

TBT (max./ret.) = 16 g/g / 11 g/g; AUL = 8,9 g/g; FT: E

Vergleichsbeispiele 3, 4

Die Herstellung der Produkte aus den Beispielen 3 und 5 wurden ohne den Zusatz eines Matrixmaterials wiederholt. Die erhaltenen Produkte waren inhomogen, konnten durch Sieben getrennt werden und blockten. Bezüglich des TBT und des AUL-Tests konnten wegen der Inhomogenität der Produkte (Entmischung beim Absieben) keine reproduzierbaren Werte erhalten werden.

Vergleichsbeispiel 5

60 g CMC 40000 werden mit 1,5 g Ethylenkarbonat, 1,5 ml Wasser und 1,5 ml Isopropanol kräftig vermischt; anschließend wird 60 min auf 120°C im Ofen erhitzt. 8 g dieses Produktes werden mit 2 g Favor^R 953 (vernetztes, teilneutralisiertes Polyacrylat der Fa. Stockhausen GmbH), 0,5 g TONE 230, 0,5 g Faser BE 600/30 und mit 0,5 g Al(OH)₂OOCCH₃*1/3 H₃BO₃ unter Verwendung von 2 ml Isopropanol und 1 ml Wasser kräftig vermischt und für 60 Min auf 120°C im Ofen erhitzt.

TBT (max./ret.) = 46 g/g / 29 g/g; AUL = 14,4 g/g; FT: B C D

Vergleichsbeispiel 6

8 g CMC 40000 werden mit 2 g "SAB A", 0,5 g Faser BE 600/30 0,5 g säureterminiertem TONE 230, 0,1 g Aerosil R 972, 2 ml i-Propanol und 1 ml Wasser kräftig vermischt und anschließend 30 Minuten auf 120°C im Ofen erhitzt. Das so erhaltene Pro

dukt wird mit 0,6 g $\text{Al(OH)}_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3 \text{ H}_3\text{BO}_3$ versetzt und anschließend eine Stunde auf 50°C im Ofen erhitzt.

TBT (max./ret.) = 51 g/g / 36 g/g; AUL = 11,0 g/g; FT: B C D

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Polymerzusammensetzung, insbesondere Absorptionsmaterialzusammensetzung, im wesentlichen bestehend aus 70 - 99,99 Gew.-% einer Komponente A auf Basis wasserlöslicher und/oder wasserquellbarer Polymere auf Basis von Polysacchariden und deren Derivaten, die gegebenenfalls durch Vernetzung modifiziert worden sind und 0,01 - 30 Gew.-% einer Komponente B, auf Basis wasserquellbarer synthetischer Polymere und/oder Copolymere auf Basis von (Meth) Acrylsäure, (Meth) Acrylnitril, (Meth) Acrylamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, Maleinsäure (anhydrid), Itakonsäure (anhydrid), Fumarsäure, Vinylsulfonsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie die Amide, die N-Alkylderivate, die N,N'-Dialkylderivate, hydroxylgruppenhaltigen Ester und aminogruppenhaltigen Ester dieser polymerisationsfähigen Säuren, wobei 0 - 98 % der Säuregruppen dieser Säure neutralisiert sind, und wobei diese Polymere und/oder Copolymere durch eine mindestens bifunktionelle Verbindung vernetzt sind, als polymere Komponenten, sowie 0,1 - 30 Gew.-%, bezogen auf diese polymeren Komponenten, eines Matrixmaterials mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt unterhalb von 180°C zur Verhinderung der Entmischung und des Gelblocking, 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf diese beiden polymeren Komponenten, eines ionischen und/oder kovalenten Vernetzers, und 0 - 50 Gew.-%, bezogen auf diese polymeren Komponenten, wenigstens eines Antiblockingmittels auf Basis natürlicher und/oder synthetischer Fasern und/oder Materialien mit großer Oberfläche, erhältlich

indem man die Komponente B mit der Komponente A in wässrigem Medium zusammenbringt, anschließend trocknet und mahlt, die weiteren Komponenten hinzumischt, bis zur Homogenität mischt und eine Wärmebehandlung durchführt und gegebenenfalls bei Zugabe des Vernetzers nach dieser Wärmebehandlung diesen durch die Matrix durch eine abschließende Wärmebehandlung fixiert.

2. Wirkstoffenthaltende Zusammensetzung, im wesentlichen bestehend aus einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 sowie wenigstens einem Wirkstoff, beispielsweise einem Arzneimittel, einem Pestizid, einem Bakterizid und/oder einem Riechstoff, der verzögert freigesetzt wird.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, im wesentlichen bestehend aus 75 - 95 Gew.-% Komponente A, 5 - 25 Gew.-% Komponente B als polymere Komponenten und 2,5 - 7,5 Gew.-%, bezogen auf diese Komponenten, wenigstens eines Matrixmaterials, 3 - 7 Gew.-%, bezogen auf diese Komponenten, wenigstens eines ionischen und/oder kovalenten Vernetzers und 0,5 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 15 Gew.-%, bezogen auf diese Komponenten wenigstens eines Antiblockingmittels.

4. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1,2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A ein wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polymer auf Basis von Polysacchariden und deren Derivaten, insbesondere Guar-, Stärke- und Cellulosederivaten ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A ein anionisches Derivat von Cellulose, insbesondere von Carboxymethylcellulose, ist.

6. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial eine Substanz ist, die bei Raumtemperatur hochviskos ist oder eine wachsartige weiche Konsistenz aufweist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial ausgewählt ist aus Triglycerinmonostearat, Rizinusöl und Polycaprolactonen, die gegebenfalls durch eine Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid modifiziert sind.

8. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ionischen Vernetzer ausgewählt sind aus Metallverbindungen, vorzugsweise Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Zirkonium-, Eisen-, Titan- und Zinkverbindungen in Form ihrer Salze mit organischen und anorganischen Säuren.

9. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kovalenten Vernetzer ausgewählt sind aus polyfunktionellen Carbonsäuren, Alkoholen, Aminen, Epoxidverbindungen, Carbonsäureanhydriden und/oder Aldehyden sowie deren Derivaten und heterofunktionellen Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen der genannten Verbindungsklassen.

10. Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung, insbesondere eines Absorbermaterials, im wesentlichen bestehend aus 70 - 99,99 Gew.-% einer Komponente A auf Basis wasserlöslicher und/oder wasserquellbarer Polymere auf Basis von Polysacchariden und deren Derivaten, die gegebenenfalls durch Vernetzung modifiziert worden sind und 0,01 - 30 Gew.-% einer Komponente B, auf Basis wasserquellbarer synthetischer Polymere und/oder Copolymere auf Basis von (Meth) Acrylsäure, (Meth) Acrylnitril, (Meth) Acrylamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, Maleinsäure (anhydrid), Itakonsäure (anhydrid), Fumarsäure, Vinylsulfonsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie die Amide, die N-Alkylderivate, die N,N'-Dialkylderivate, hydroxylgruppenhaltigen Ester und aminogruppenhaltigen Ester dieser polymerisationsfähigen Säure, wobei 0 - 98% der Säuregruppen dieser Säure neutralisiert sind, und wobei diese Polymere und/oder Copolymere durch eine mindestens bifunktionelle Verbindung vernetzt sind, als polymere Komponenten, sowie 0,1 - 30 Gew.-%, bezogen auf diese polymeren Komponenten, eines Matrixmaterials mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt unterhalb von 180°C zur Verhinderung der Entmischung und des Gelblocking, 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf diese beiden polymeren Komponenten, eines ionischen und/oder kovalenten Vernetzers, und 0 - 50 Gew.-%, bezogen auf diese polymeren Komponenten, wenigstens eines Antiblockingmittels auf Basis natürlicher und/oder synthetischer Fasern und/oder Materialien mit großer Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß man diese(s) erhält, indem man die Komponente B mit der Komponente A in wäßrigem Medium zusammenbringt, anschließend trocknet und mahlt, die weiteren Komponenten hinzumischt, bis zur Homogenität mischt und eine Wärmebehandlung durchführt und gegebenenfalls bei Zugabe des Vernetzers nach dieser Wärmebehandlung diesen durch die Matrix durch eine abschließende Wärmebehandlung fixiert.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polymerzusammensetzung, insbesondere ein Absorbermaterial, im wesentlichen bestehend aus 75 - 95 Gew.-% Komponente A, 5 - 25 Gew.-% Komponente B, als polymere Komponenten und 2,5 - 7,5 Gew.-%, bezogen auf diese Komponenten, wenigstens eines Matrixmaterials, 3 - 7 Gew.-%, bezogen auf diese Komponenten, wenigstens eines ionischen und/oder kovalenten Vernetzers und 0,5 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 15 Gew.-%, bezogen auf diese Komponenten, wenigstens eines Antiblockingmittels einsetzt.

12. Verfahren nach Ansprüchen 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente A ein wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polymer auf Basis von Polysacchariden und deren Derivaten, insbesondere Guar-, Stärke- und Cellulosederivaten einsetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente A ein anionisches Derivat von Cellulose, insbesondere von Carboxymethylcellulose, einsetzt.

14. Verfahren nach Ansprüchen 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Matrixmaterial eine Substanz einsetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos ist oder eine wachsartige weiche Konsistenz aufweist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial ausgewählt ist aus Triglycerinmonostearat, Rizinusöl und Polycaprolactonen, die gegebenenfalls durch eine Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid modifiziert sind.

16. Verfahren nach Ansprüchen 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die ionischen Vernetzer ausgewählt sind aus Metallverbindungen, vorzugsweise Magnesium-, Calcium-, Alu-

minium-, Zirkonium-, Eisen-, Titan- und Zinkverbindungen in Form ihrer Salze mit organischen und anorganischen Säuren.

17. Verfahren nach Ansprüchen 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die kovalenten Vernetzer ausgewählt sind aus polyfunktionellen Carbonsäuren, Alkoholen, Aminen, Epoxiverbindungen, Carbonsäureanhydriden und/oder Aldehyden sowie deren Derivaten und heterofunktionellen Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen der genannten Verbindungsklassen.

18. Verfahren nach Ansprüchen 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponente B in der Weise mit Komponente A kontaktiert, indem man beide Komponenten vermischt, diese in wässrigem Medium zusammenbringt, dann in einer wasserenthaltenden Lösung oder Dispersion aufquillt, trocknet und mahlt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder beide polymeren Komponenten in trockener Form mischt oder eine trockene polymere Komponente mit der anderen polymeren Komponente in bereits einer durch eine wasserenthaltende Lösung oder Dispersion aufgequollenen Form vermischt.

20. Verfahren nach Ansprüchen 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponente B in der Weise mit der Komponente A kontaktiert, indem man die durch eine wasserenthaltende Lösung oder Dispersion aufgequollene Komponente B mit einer durch eine wasserenthaltende Lösung oder Dispersion aufgequollene Komponente A gegebenenfalls unter Zugabe einer wasserenthaltenden Lösung oder Dispersion mischt, die Komponenten trocknet und mahlt.

21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusammenbringen der Polymerkomponenten und das Vermischen der weiteren Komponenten bei Temperaturen von 0°C bis 100°C vorzugsweise bei Raumtemperatur erfolgt.

22. Verfahren nach Ansprüchen 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung bei 40°C bis 180°C durchgeführt wird und das gemahlene Produkt auf eine Korngröße von 90 bis 630 µm abgesiebt wird.

23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wärmebehandlung bei 25°C bis 180°C, vorzugsweise 100°C bis 120°C und die abschließende Wärmebehandlung bei 25°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 80°C durchführt.

24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an das Vermahlen die weiteren Komponenten in Gegenwart einer wasserenthaltenen Lösung oder Dispersion, vorzugsweise Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem wasserenthaltendem organischen Lösemittel, zumischt.

25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den Vernetzer in einem Gemisch aus Wasser und/oder einem wasserhaltigen organischen Lösemittel löst oder dispergiert und den zu kontaktierenden Polymerkomponenten oder den weiteren Komponenten vor der Wärmebehandlung zuführt.

26. Verfahren zur Herstellung einer Depotmaterialzusammensetzung nach Ansprüchen 10 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff

- entweder aus wäßrigen oder wasserenthaltenden Lösungen von der Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 und 3 bis 9 absorbiert wird und gegebenenfalls erneut getrocknet wird;
- oder als Lösung oder Dispersion bei beliebigen Vorstufen des Herstellungsverfahrens der besagten Zusammensetzung zugesetzt wird.

27. Verwendung der Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 und 3 bis 9 oder hergestellt nach Ansprüchen 10 bis 25 als Faser, Film, Pulver oder Granulat zur Absorption von wasserenthaltenden Lösungen oder Dispersionen und (Körper-) Flüssigkeiten, in chemisch-technischen Produkten wie beispielsweise in Verpackungsmaterialien, in Kulturgefäßen, zur Bodenverbesserung und als Kabelummantelung oder in Hygieneartikeln wie beispielsweise Tampons oder Windeln und Tierhygieneartikeln.

28. Verwendung der Zusammensetzung nach Ansprüchen 2 bis 9 oder hergestellt nach Anspruch 26, in Pulverform oder als Dispersion in hydrophoben Medien gegebenenfalls in Kombination mit Dispersionsstabilisatoren oder in Mischung mit anderen Stoffen.

29. (Tier) Hygieneartikel enthaltend eine Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 9 oder hergestellt gemäß Ansprüchen 10 bis 26.

30. Chemisch-technische Produkte enthaltend eine Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 9 oder hergestellt gemäß Ansprüchen 10 bis 26.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Appl. No.
PCT/EP 93/01062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 C08L1/28 C08L3/00 C08L5/00 A61L15/28 A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 5 C08L A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	DE,A,42 06 850 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 9 September 1993 see the whole document ---	1-30
X	EP,A,0 481 226 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 22 April 1992 see page 1, line 1 - line 8 see page 1, line 38 - line 41; claims; examples see page 4, line 12 - line 44 & DE,A,40 29 591 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) cited in the application ---	1,3-13, 16-30
A	US,A,5 137 563 (G. VALKANAS) 11 August 1992 see column 4, line 1 - line 44 ---	2 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

23 December 1993

04.01.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Cousins-Van Steen,G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/EP 93/01062

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 481 225 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 22 April 1992 & DE,A,40 29 593 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) cited in the application ---	
A	EP,A,0 405 993 (JAMES RIVER CORPORATION) 2 January 1991 see column 4, line 25 - column 5, line 46 see column 5, line 47 - column 6, line 37; claims; examples -----	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 93/01062

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-4206850	09-09-93	NONE		
EP-A-0481226	22-04-92	DE-A-	4029591	26-03-92
		US-A-	5264471	23-11-93
DE-A-4029591	26-03-92	EP-A-	0481226	22-04-92
		US-A-	5264471	23-11-93
US-A-5137563	11-08-92	NONE		
EP-A-0481225	22-04-92	DE-A-	4029592	26-03-92
DE-A-4029593	26-03-92	EP-A-	0476574	25-03-92
EP-A-0405993	02-01-91	US-A-	5126382	30-06-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten. sales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01062

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
IPK 5	C08L1/28	C08L3/00	C08L5/00	A61L15/28 A61L15/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 5 C08L A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEBEHNE Unterlagen

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	DE,A,42 06 850 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 9. September 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-30
X	EP,A,0 481 226 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 22. April 1992 siehe Seite 1, Zeile 1 - Zeile 8 siehe Seite 1, Zeile 38 - Zeile 41; Ansprüche; Beispiele siehe Seite 4, Zeile 12 - Zeile 44 & DE,A,40 29 591 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) in der Anmeldung erwähnt ---	1,3-13, 16-30
A	US,A,5 137 563 (G. VALKANAS) 11. August 1992 siehe Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 44 ---	2 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Dezember 1993

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04.01.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cousins-Van Steen,G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern	aller Aktenzeichen
PCT/EP 93/01062	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 481 225 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 22. April 1992 & DE,A,40 29 593 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 405 993 (JAMES RIVER CORPORATION) 2. Januar 1991 siehe Spalte 4, Zeile 25 - Spalte 5, Zeile 46 siehe Spalte 5, Zeile 47 - Spalte 6, Zeile 37; Ansprüche; Beispiele -----	1-30

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01062

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4206850	09-09-93	KEINE	
EP-A-0481226	22-04-92	DE-A- 4029591 US-A- 5264471	26-03-92 23-11-93
DE-A-4029591	26-03-92	EP-A- 0481226 US-A- 5264471	22-04-92 23-11-93
US-A-5137563	11-08-92	KEINE	
EP-A-0481225	22-04-92	DE-A- 4029592	26-03-92
DE-A-4029593	26-03-92	EP-A- 0476574	25-03-92
EP-A-0405993	02-01-91	US-A- 5126382	30-06-92